



1. Uwalnianie nanoodpadów do środowiska – ryzyko i zagrożenia

Agnieszka Kramek

1.1 Nanotechnologia

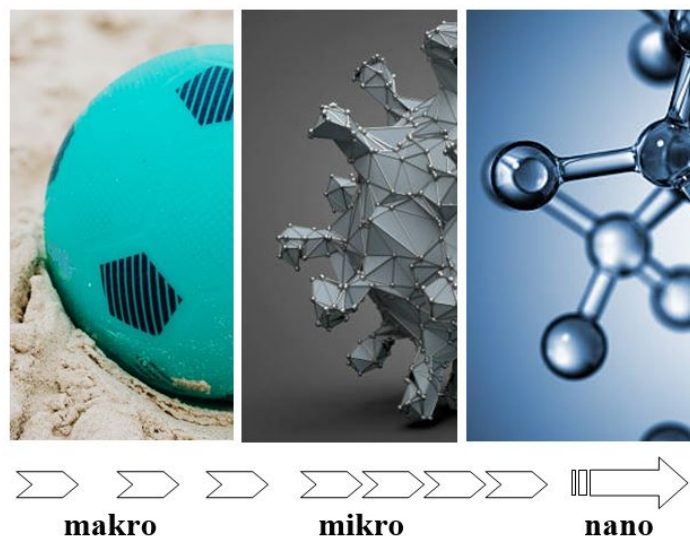
Nauka o świecie w skali nano powstała całkiem niedawno, bo ok. 50 lat temu.

Definicja 1.1 — Nanotechnologia. Jest to dziedzina nauki i techniki definiowana na ogół jako tworzenie i stosowanie materiałów, urządzeń i systemów o unikalnych właściwościach w skali od około 0,1 nm do 100 nm.

1 nm = 10⁻⁹ m = 0,000 000 001 m, jedna miliardowa część metra

Słowo *nano* pochodzi z języka greckiego i oznacza karzeł. Jak wyobrazić sobie tak małą cząstkę? Jest ona niewykrywalna dla ludzkiego oka, a przeciętna bakteria to przy niej prawdziwy olbrzym – mniejszy jest od niej tylko pojedynczy atom.

Nanocząstki powstają w sposób naturalny w trakcie wybuchów wulkanów czy pożarów – pojawiają się wówczas w dymach i mgłach. Człowiek, także podczas codziennych czynności, wytwarza je chociażby w gałęziach przemysłu, takich jak lotnictwo, energetyka, motoryzacja (szczególnie silniki Diesla). W trakcie kopiowania, drukowania czy gotowania również nieświadomie zwiększamy ich ilość w środowisku.



Rysunek 1.1: Porównanie skali makro, mikro i nano

Nanotechnologia jest zatem inżynierią materii wykorzystującą do tworzenia specjalistycznych struktur atomy, cząsteczki i zespoły makrocząsteczek. Tak wyjątkowy obiekt badań wymaga szczególnej wiedzy, technik i technologii dostosowanych do niezwykle małych rozmiarów tworzonych produktów.

Nanocząsteczki w materiałach wykazują **unikalne właściwości** fizyczne, chemiczne, elektryczne, optyczne, mechaniczne i magnetyczne - zupełnie inne niż ta sama materia w większych wymiarach. Na przykład złoto, które znamy z życia codziennego ma kolor żółty, jest chemicznie obojętne i topi się w temp. 1060°C. Natomiast w rozmiarze 5 nm posiada kolor niebieski, jest reaktywne, a jego temperatura topnienia obniża się do 450°C. Z kolei nanocząstka złota o wielkości 1 nm ma kolor rubinowy, wykazuje właściwości katalityczne, co oznacza, że może zmieniać szybkość różnych reakcji chemicznych, a jego temperatura topnienia to zaledwie 200°C. Te gigantyczne zmiany właściwości spowodowały, że ludzie zaczęli świadomie wytwarzać nanocząstki, a nanotechnologia stała się najbardziej obiecującą dziedziną nauki.

Nanotechnologia ma charakter **interdyscyplinarny**. Oznacza to, że przenika przez wiele dziedzin nauki - przewiduje się, że wykorzystanie jej w życiu codziennym i przemyśle znacząco wzrośnie w przyszłości. Obecnie można wskazać szeroki obszar zastosowań produktów wytworzonych na bazie nanostruktur:

- badania medyczne (miniaturowe sondy i czujniki diagnostyczne,

- bioaktywne i biokompatybilne implanty);
- informatyka (nośniki danych o bardzo wysokich gęstościach zapisu, komputery kwantowe);
 - energetyka (ultralekkie nanostrukturalne ciała stała magazynujące wodór, wydajne i tanie słoneczne komórki fotowoltaiczne);
 - materiałoznawstwo (poprawa struktury i funkcjonalności materiałów, wytrzymałości i odporności na różne warunki);
 - zminiaturyzowane nanoetykietowanie (znakowanie importowanej żywności, ochrona majątku);
 - ochrona środowiska (usuwanie zanieczyszczeń, ostrzeżenie przed zagrożeniami, nanopaliwa);
 - przemysł sportowy (lekkie kije baseballowe wykonane z nanorurek węglowych, przeciwdrobnoustrojowe rękawiczki i maty używane przez sportowców);
 - wojsko (innovacyjne formy kamuflażu – ruchome cząstki pigmentu umieszczone w mundurach).

Jednocześnie szybka ewolucja nanomateriałów powoduje uwalnianie coraz większej liczby nanocząsteczek do środowiska naturalnego. Problemem staje się niewystarczająca wiedza na temat ich właściwości i reakcji na środowisko, które utrudniają ocenę ryzyka związanego z ich bezpiecznym stosowaniem, zagospodarowaniem odpadów, potencjalnym zagrożeniem dla zdrowia ludzkiego i środowiska naturalnego.

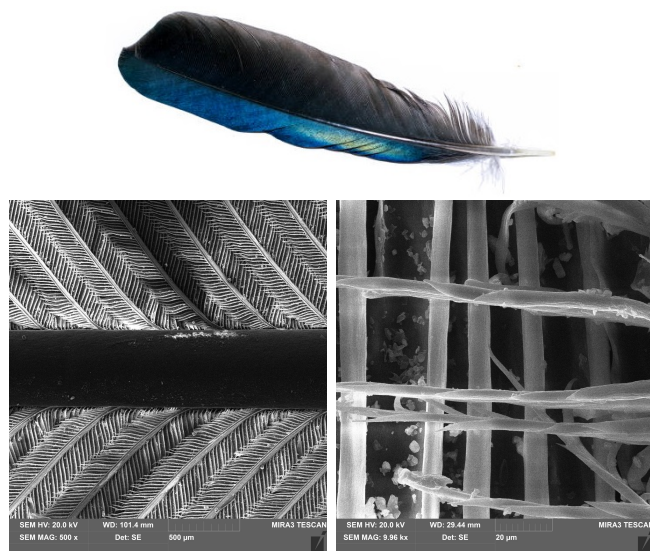
Pojawiające się wątpliwości i negatywne opinie na temat nanoproduktów, często wynikają z braku informacji dotyczących oceny ryzyka. Bezpieczeństwo należy zapewnić już na etapie samego pomysłu na nowy nanoprodukt, projektowania oraz w trakcie jego produkcji.

1.2 Charakterystyka nanomateriałów

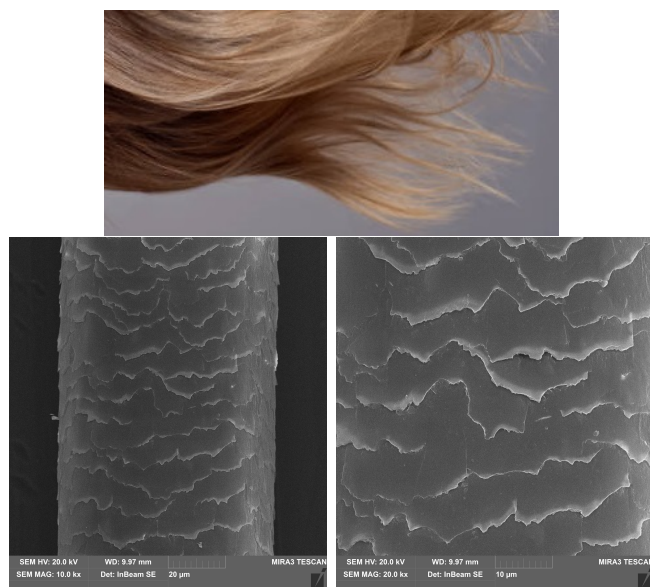
Według zalecenia Komisji Europejskiej istnieje rekomendowana definicja nanomateriału.

Definicja 1.2 — Nanomateriał (NM). Jest to naturalny, powstały przypadkowo lub wytworzony materiał zawierający pojedyncze cząstki lub w formie skupisk, w którym co najmniej połowa cząstek ma jeden lub więcej wymiarów w zakresie 1 do 100 nm.

Dla porównania – średnica ludzkiego włosa to ok. 80 000 nm, średnica ludzkiej krwinki czerwonej wynosi 7000 nm, bakterii ok. 1000 nm, wirusa 20-300 nm, białka komórkowego 5-50 nm, DNA – 2,5 nm, a pojedynczego atomu węgla – ok. 0,15 nm.



Rysunek 1.2: Obraz ptasiego pióra - w skali rzeczywistej i pomniejszonej - wykonany w mikroskopie elektronowym



Rysunek 1.3: Obraz włosa ludzkiego - w skali rzeczywistej i pomniejszonej - wykonany w mikroskopie elektronowym

Do nanomateriałów zaliczane są struktury (obiekty):

- zerowymiarowe – mają nanometrowe wymiary w trzech kierunkach (kropki kwantowe);
- jednowymiarowe – posiadają nanometrowe wymiary w dwóch wzajemnie prostopadłych kierunkach (druty, rurki, pręty, siatki);
- dwuwymiarowe – mają nanometrowy wymiar w jednym kierunku (warstwy, powłoki, folie);
- trójwymiarowe – materiały jedno- i niejednorodnie zbudowane z kryształów o wymiarach nanometrowych.

Nanomateriały mogą występować w postaci proszków, zawiesin, roztworów, zeli (koloidów) i tworzyć nanowypełnienia, nanowarstwy i nanokompozyty.

Definicja 1.3 — Nanoobiekty. Posiadają charakterystyczne, a zarazem bardzo specyficzne cechy fizyczne, biologiczne i chemiczne ze względu na rozmiar cząstek, które je tworzą. Wśród najbardziej unikalnych właściwości nanomateriałów znajdują się:

- bardzo małe rozmiary;
- relatywnie niska masa;
- duża powierzchnia w stosunku do objętości;
- wysoka reaktywność oraz zdolności pochłaniania (absorpcyjne) i osadzania na powierzchni (adsorpcyjne);
- większa odporność mechaniczna;
- niższa temperatura topnienia;
- tendencja do szybkiej aglomeracji, czyli łączenia się w większe skupiska.

Jedną z cech wykorzystywanych w praktyce jest **hydrofobowość materiałów**, bardzo często wynikająca ze specyficznej budowy w wymiarze nano. Struktury takie są nieprzemakalne i często stosowane do produkcji kurtek przeciwdeszczowych czy specjalistycznej odzieży sportowej. Z chemicznego punktu widzenia **hydrofobowy** to nielubiący wody, nierozpuszczający się w wodzie, ale mający powinowactwo do substancji olejowych, czyli rozpuszczający się w nich.

Z kolei nanoprodukt to pojęcie nie do końca jasno sprecyzowane.

Definicja 1.4 — Nanoprodukt. Najczęściej odnosi się do produktu wzbogaconego jednym lub kilkoma nanomateriałami pozwalającymi ostatecznie uzyskać unikatowe, dodatkowe właściwości cechujące nanomateriały. Z punktu widzenia oceny ryzyka potencjalne uwalnianie tych cząstek w trakcie rozkładu produktów jest niezwykle istotne.

Typowa charakterystyka nanomateriałów stosowanych lub produkowanych obejmuje określenie składu chemicznego oraz rozkładu nanocząstek w nanoprodukcie, formy w jakiej występują (np. włókna), ewentualnych cech rakotwórczych, mutagennych czy toksycznych, rozpuszczalności w wodzie (szczególnie, gdy jest większa niż 100 mg/l), gęstości, trwałości w środowisku i postaci fizycznej (ciekłe, stałe). Wszystkie te cechy wpływają na określoną charakterystykę toksykologiczną produkowanych materiałów, które ostatecznie przekształcają się w nanoodpady na różnych etapach cyklu życia produktu (*Life Cycle Assessment LCA*) – od procesów wytwarzania, stosowania do unieszkodliwiania czy recyklingu.

Definicja 1.5 — Nanoodpady. Termin odnosi się do odpadów zawierających cząstki o rozmiarach mieszczących się w nanoskali. Zagospodarowanie tego typu odpadów jest dość problematyczne i jedynie częściowo uregulowane prawnie. Zaleca się monitorowanie losów nanoproduktów oraz przetwarzanie nanoodpadów w celu ograniczenia emisji do środowiska. Jednak brak odpowiednich narzędzi i metod badawczych w znacznym stopniu ogranicza te działania. Obecnie stosuje się trzy sposoby unieszkodliwiania odpadów zawierających nanomateriały: składowanie, unieszkodliwianie termiczne (spalanie) i odzysk materiałów (recykling).

Nanocząstki mogą mieć pochodzenie zarówno **naturalne**, jak i **antropogeniczne**. W środowisku naturalnym wytwarzane są, jak wcześniej wspomniano, w czasie pożarów lasów, wybuchów wulkanów (kurz wulkaniczny), procesów utleniania minerałów, erozji skał czy parowania oceanów. Nanoobiekty stanowiące uboczny produkt działalności człowieka wytwarzane są podczas spalania węgla kamiennego (sadza), spawania, zgrzewania, wulkanizacji gumy lub obróbki mechanicznej materiałów (cięcie, piłowanie, szlifowanie). Natomiast nanomateriały projektowane i wytworzone w sposób celowy przez człowieka to m.in. fulereny (odmiana węgla), nanorurki, liposomy i dendrymery (nośniki np. leków) czy nanowłókna.

W nanotechnologii wykorzystuje się m.in. srebro, złoto i miedź oraz tlenki metali, m.in. tytanu, cynku, miedzi, żelaza.

- I. **Tytan w rozdrobnieniu nano** jest stosowany w dużych ilościach do produkcji farb, lakierów, tworzyw sztucznych, papieru, kosmetyków (filtry UV), past do zębów, tuszy, materiałów samochodowych, czyszczących, a także podczas oczyszczania ścieków.
- II. **Nanocząstki cynku** wykorzystano do produkcji filtrów przeciwsłonecznych w kremach, czujników biologicznych, dodatków do

żywności, cementu, gumy, ceramiki, farb, tworzyw sztucznych, katalizatorów, materiałów elektrotechnicznych.

- III. **Srebro w postaci nano** stosuje przemysł spożywczy, budownictwo, medycyna oraz fotografika. Można je znaleźć w przedmiotach osobistych, ubraniach, pralkach, kosmetykach, farbach ściennych, preparatach dezynfekujących do wody, odświeżaczach powietrza, przewodnikach i lustrach.
- IV. **Nanocząstki złota** mają szerokie zastosowanie w medycynie - diagnostyka, leczenie nowotworów, nośniki w szczepionkach, nośniki leków.
- V. **Żelazo w formie nano** również powszechnie wykorzystywane jest w medycynie - m.in. jako nośniki leków, preparaty kontrastowe, jak również w przemyśle, jako katalizatory do magazynowania ładunków elektrycznych.
- VI. **Nanocząstki miedzi** znalazły zastosowanie w produkcji barwników, powłok ochronnych, półprzewodników, płynów przekazujących ciepło, jako dodatek do smarów, preparatów przeciwbakteryjnych i przeciwwgrzybiczych.

1.3 Wpływ nanoodpadów na środowisko i organizmy żywe

Artykuły codziennego użytku, takie jak kosmetyki do pielęgnacji skóry i włosów, ubrania odporne na odkształcenia, środki czyszczące, nanowłókna itp., zawierające nanocząsteczki stały się głównym problemem związanym z **nanozanieczyszczeniami**. Produkty te trafiają do miejskich systemów zbiórki odpadów lub do oczyszczalni ścieków (OŚ). Poszerzenie wiedzy o zmianach formy i zachowaniu projektowanych nanocząstek w procesie oczyszczania ścieków jest bardzo ważne, ponieważ pozwala zrozumieć i zredukować ich negatywny wpływ na środowisko.

Rozmiar cząstek w zakresie 10^{-9} m powoduje, że bez problemu mogą przenikać przez błony komórkowe prowadząc do oddziaływania między składnikami komórki i wywoływać trudne do oszacowania zmiany w organizmach żywych. Z jednej strony dają nadzieję na projektowanie superlekarstw, a z drugiej, migrując wraz z krwiobiegiem i ulegając osadzeniu w narządach wewnętrznych, stanowią potencjalne ogniska zapalne wywołujące choroby. Z kolei narażenie drogą inhalacyjną (wziewną) powoduje negatywne działanie na układ sercowo-naczyniowy, podczas gdy przenikanie przez zdrową skórę jest raczej ograniczone. Przedostawanie się nanocząstek przez układ pokarmowy może nastąpić bezpośrednio, w przypadku nie zachowania zasad

higieny lub poprzez połykanie nanocząstek zalegających w układzie oddechowym.

Toksyczność poszczególnych nanocząstek jest bardzo zróżnicowana. Badania dla grupy ssaków prowadzi się przeważnie na gryzoniach (szczury, myszy). Nieliczne analizy na ludzkich liniach komórkowych pokazują wyraźne uszkodzenia DNA. Badania ekotoksyczności prowadzone na glonach pokazują, że nanocząstki (m.in. ditlenek tytanu) hamują ich rozwój poprzez gromadzenie się na powierzchni komórek. U skorupiaków upośledzają wchłanianie pokarmu oraz zwiększają śmiertelność młodych osobników. Wśród ryb utrudniają oddychanie, a także kumulują się w wątrobie, nerkach oraz mózgu. Hamują również rozwój niektórych roślin, ingerując w proces kiełkowania i ukorzenienia. Toksyczność związków chemicznych jest związana z ich budową, ale w przypadku nanoobiektów dużą rolę odgrywa rozmiar cząstek, który zmienia właściwości substancji macierzystej.

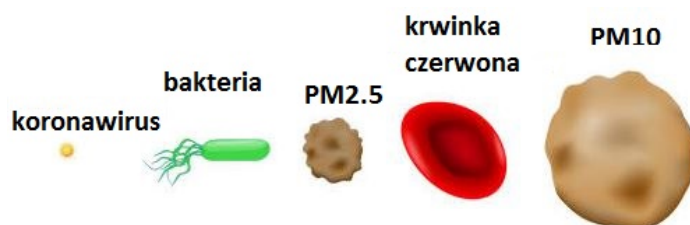
Jednym z ważniejszych obszarów zastosowań nanotechnologii jest produkcja tworzyw sztucznych. Nanoobiekty stosuje się tu przede wszystkim jako dodatki (nanonapełniacze) do kompozytów polimerowych. Pracownicy zatrudnieni przy obróbce nanomateriałów są szczególnie narażeni na ich działanie, ze względu na duże dawki oraz długi czas ekspozycji. Badania toksykologiczne dowodzą, że nanorurki węglowe działają podobnie do azbestu – mogą powodować nieodwracalne zmiany w płucach i w konsekwencji prowadzić do chorób nowotworowych. Natomiast metale i tlenki metali rozdrobnione do rozmiarów nanoskali gromadzą się w układzie oddechowym, mózgu, śledzionie, wątrobie oraz komórkach układu rozrodczego. Z kolei ditlenek tytanu został uznany przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (*International Agency for Research on Cancer – IARC*) za potencjalnie kancerogenny, mimo że większe cząstki nie wykazują takiego działania.

Materiałem rekomendowanym do produkcji innowacyjnych, antybakteryjnych opakowań żywności są **nanowęzele** z dodatkiem krzemionki - ich poziom ekotoksyczności jest niższy, w porównaniu do nanocząstek na bazie ditlenku tytanu czy cynku. Badania ekotoksyczności pozwalają na wybór nanokomponentów, stwarzających najmniejsze zagrożenie w czasie uwalniania się z produktu, w trakcie jego użytkowania.

Warto się więc zastanowić, czy koniecznie trzeba używać pasty do zębów i kremów do opalania z filtrem UV z nanocząsteczkami. Jak pokazuje historia nie wszystkie wynalazki miały dobry koniec, może po prostu lepiej użyć zwykłej pasty i nie opalać się w południe, kiedy jest największe nasłonecznienie.

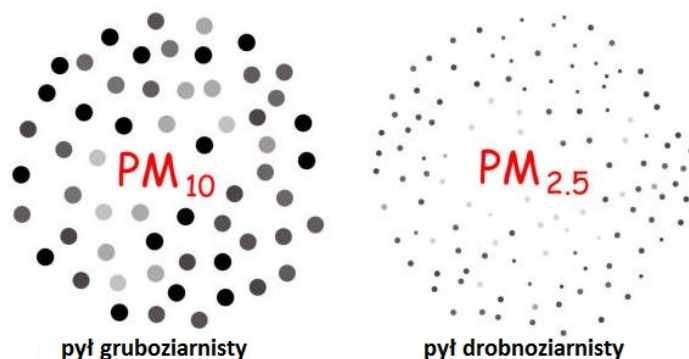
1.4 Zanieczyszczenie powietrza

Nanocząsteczki obecne w smogu, ze względu na niewielkie rozmiary, są niewidoczne dla urządzeń monitorujących jakość powietrza. W konsekwencji wskazania sugerujące, że powietrze nadaje się do oddychania, mogą być w wielu przypadkach zafałszowane. Niebezpieczeństwo, jakie stwarzają nanocząstki, wiąże się w dużej mierze z ich niewielkimi rozmiarami i łatwością przenikania do organów wewnętrznych.



Rysunek 1.4: Zanieczyszczenia powietrza – porównanie wymiarów

Dla porównania, analizowane na stacjach monitoringu, składowe pyłu PM2.5 mają średnicę $2.5 \mu\text{m}$ czyli aż 2.5 tys. nm, a PM10 ($10 \mu\text{m}$) to aż 10 tys. nm. W praktyce zanieczyszczenia w skali nano stanowią osobną grupę, która nie jest ujęta w klasyfikacji stosowanej powszechnie w badaniu jakości powietrza, ponieważ urządzenia pomiarowe nie są w stanie ich rejestrować.



Rysunek 1.5: Pył zawieszony PM2.5 i PM10

1.5 Regulacje prawne w nanotechnologii

Nanomateriały podlegają wszystkim przepisom prawnym dotyczącym substancji i mieszanin chemicznych, w tym również przepisom w zakresie bezpieczeństwa i higieny pracy. Według zaleceń Komisji Europejskiej celem uregulowań prawnych Unii Europejskiej w obszarze nanotechnologii jest „zapewnienie społeczeństwu możliwości czerpania korzyści z nowych zastosowań nanotechnologii przy jednoczesnym zachowaniu wysokiego poziomu bezpieczeństwa oraz ochrony zdrowia i środowiska naturalnego”.

Dotychczas wdrożone zostało nanomielenie, które pozwala uzyskać mąkę o wysokiej zdolności wiązania wody, a także ultradrobny proszek zielonej herbaty o właściwościach silnie antyoksydacyjnych (utleniających). Prognozuje się projektowanie w przyszłości tzw. żywności personalizowanej, dostosowanej zapachem, smakiem, stopniem uwalniania składników odżywczych do odbiorcy. Powyższe przykłady przemawiają za koniecznością podejmowania działań legislacyjnych, regulujących aspekty prawne publicznego, środowiskowego i zawodowego narażenia.

Wytyczne dotyczące nanomateriałów są zawarte w wybranych aktach prawnych i odnoszą się między innymi do udostępniania na rynku i stosowania produktów biobójczych, produktów kosmetycznych, nowej żywności, dodatków do żywności, wyrobów medycznych, emisji przemysłowych, odpadów, substancji w postaci nanomateriału stosowanych w produkcji materiałów i wyrobów z tworzyw polimerowych, używania odzieży i tekstyliów o unikalnych właściwościach.

Etykietowanie nanomateriałów zawartych w odzieży i tekstyliach, szczegółowe opisy nanoproductów, również na platformach internetowych to działania, które należy wykorzystywać w celu poprawy wiedzy konsumentów na temat właściwości nanomateriałów, tak aby decyzja o zakupie nanoproductów była dobrze przemyślana i świadoma.

1.6 Ćwiczenia praktyczne

Ćwiczenie 1.1 Celem ćwiczenia jest zbadanie hydrofobowych właściwości ptasiego pióra (specyficzna budowa sprawia, że są lekkie i wytrzymałe). Potwierdzi to w praktyce szczególne właściwości nanocząsteczek oraz wyjaśni czym są materiały hydrofobowe.

Potrzebne materiały:

- 4 pióra znalezione np. podczas spaceru (najlepiej, aby pióra

należały do tego samego gatunku ptaka – wówczas eksperyment będzie bardziej wiarygodny);

- 3 głębokie talerze;
- woda;
- olej;
- woda z kwasem cytrynowym (jedna łyżeczka na szklanę wody).

Do każdego talerza nalewamy inny płyn i umieszczamy tam po jednym piórze. Czwarte pióro pozostawiamy jako tzw. „grupa kontrolna” - będzie potrzebne do porównania efektu suchości piór po zakończeniu eksperymentu. Pozostawiamy na kilka minut, a następnie wyjmujemy.

Oceń, który płyn jest najbardziej szkodliwy dla hydrofobowych piór ptaków. Dlaczego? ■

Ćwiczenie 1.2 Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z metodami poboru próbek powietrza oraz metodami pomiaru zanieczyszczeń i przeliczania wyników analizy na wymagane jednostki stężeń. Wszystkie czynności należy przeprowadzać bardzo staranie, ponieważ masa próbki będzie niewielka.

Potrzebne materiały:

- waga z dokładnością ważenia 0,01 g,
- wazelina,
- mały słoik,

Przygotowanie próbki: do szybkich pomiarów opadu pyłu stosuje się szklane płytki miernicze (może być mały słoik) lub z folii aluminiowej. Dno małego słoika pokrywa się na gorąco wazeliną w ilości około 1 g. Czas ekspozycji wynosi około 30 dni.

Należy zważyć słoik z wazeliną i wybrać miejsce ekspozycji (zwrócić uwagę na niedostępność dla ptaków i zwierząt). Opisz miejsce ekspozycji (balkon, parapet, szafa), wskazując datę rozpoczęcia i zakończenia badania oraz ewentualne trudności napotkane podczas doświadczenia. Wykonaj zestawienie wyników oznaczeń opadu zanieczyszczeń stałych:

- waga płytki w gramach;
- liczba dni ekspozycji;
- waga płytki z pyłem w gramach;
- masa pyłu w gramach;
- wymiary dna słoika (przyjmij, że to koło) i obliczona po-

wierzchnia w cm^2 ;

- opad pyłu w g/cm^2 :
 - na dobę (należy podzielić otrzymany wynik przez liczbę dni ekspozycji oraz przez wyliczoną powierzchnię osadzania - otrzymamy wynik w $\text{g}/\text{cm}^2/\text{dobę}$),
 - miesięczny,
 - roczny.

Ćwiczenie 1.3 Celem ćwiczenia jest zapoznanie z siecią monitoringu zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego. Na stronie internetowej Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska (<https://www.gios.gov.pl/pl/pois-monitoring-powietrza>) odszukaj zakładkę Stan środowiska. Po rozwinięciu kliknij w Monitoring jakości powietrza.

Następnie wybierz Portal o jakości powietrza (<https://powietrze.gios.gov.pl/pjp/current>). Możesz obserwować tutaj stan powietrza w całej Polsce lub wybrać konkretną stację monitoringu w Twojej okolicy. Sprawdź jakie parametry można na niej mierzyć i jaka jest obecnie jakość powietrza.

1.7 Podsumowanie

Nanotechnologia to obecnie jedna z najbardziej dynamicznie rozwijających się dziedzin, uważana za wyznacznik innowacyjności. Produkty wytworzone za pomocą tej technologii zyskują uznanie na całym świecie oraz znajdują wciąż nowe zastosowania. Jednak coraz częściej pojawiają się pytania dotyczące bezpieczeństwa związanego z ich użytkowaniem w dłuższej perspektywie czasowej.

Wnikając do organizmów ulegają nieokreślonej kumulacji (nagromadzeniu) oraz wpływają na przebieg procesów biochemicznych, co w konsekwencji prowadzi do zaburzenia prawidłowego funkcjonowania. Brak w pełni opracowanych, dostępnych metod badawczych potwierdzających bezpieczeństwo nanoproductów utrudnia wprowadzenie na rynek innowacyjnych osiągnięć.

Szybki, dynamiczny rozwój nanotechnologii obejmujący różnorodne dziedziny życia stwarza problem ze wzrastającą liczbą nanoodpadów i jednoczesnym brakiem wdrożonych metod ich zagospodarowania. Konieczne wydaje się opracowanie kompletnego zbioru przepisów prawnych dotyczących uwalniania nanozanieczyszczeń. Nie można jednoznacznie stwierdzić, że ryzyko związane ze stosowaniem rozwiązań

nanotechnologicznych jest większe w porównaniu z popularnymi materiałami, które występują w środowisku czy miejscach pracy w ilościach masowych.



